



整理番号=P1999W0002 提出日 平成11年 9月20日
特願平11-264727 頁: 1/ 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 P1999W0002
【提出日】 平成11年 9月20日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 D02G 1/02
【発明者】



【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合繊株式会社内

【氏名】 梶山 宏史

【発明者】

【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合繊株式会社内

【氏名】 上田 秀夫

【特許出願人】

【識別番号】 000000952

【氏名又は名称】 鐘紡株式会社

【代表者】 帆足 隆

【電話番号】 03-5446-3575

吉田け

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010205

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 仮撚糸の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリ乳酸を主たる原料とする仮撚糸を製造するに際して、複屈折 (Δn) が $20 \times 10^{-3} \sim 35 \times 10^{-3}$ で引張強度 S (g/d) と破断伸度 E (%) が下式の範囲にあるポリ乳酸未延伸糸を用い、延伸温度 110°C 以上、延伸倍率 $1.3 \sim 1.8$ で延伸同時仮撚加工を施す事を特徴とするポリ乳酸仮撚糸の製造方法。

$$1.7 \leq S \times \sqrt{E} \leq 2.3$$

【請求項 2】 ポリ乳酸が、モノマー量 0.5 重量% 以下である請求項 1 記載のポリ乳酸仮撚糸の製造方法。

【請求項 3】 ポリ乳酸が、L 体が 95% 以上のものである請求項 1 乃至 2 いずれかに記載のポリ乳酸仮撚糸の製造方法。

【請求項 4】 ポリ乳酸が、直鎖状のものである請求項 1 乃至 3 いずれかに記載のポリ乳酸仮撚糸の製造方法。

【請求項 5】 ポリ乳酸が、相対粘度が $2.7 \sim 3.9$ のものである請求項 1 乃至 4 いずれかに記載のポリ乳酸仮撚糸の製造方法。

【請求項 6】 ポリ乳酸が、スズの含有量が 30 ppm 以下のものである請求項 1 乃至 5 いずれかに記載のポリ乳酸仮撚糸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性を有する合成繊維の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在最も広く利用されているマルチフィラメント繊維素材は、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルや、6 ナイロン、66 ナイロンに代表されるポリアミドなどの合成樹脂である。

【0003】

合成樹脂は大量に安価に製造できるというメリットがある反面、使用後の廃棄方法をめぐる問題がある。すなわち、上述した合成樹脂からなる繊維は自然環境中では殆ど分解せず、焼却をすると高い燃焼熱を発生する恐れがある。

【0004】

そこで、最近では生分解性を有する合成樹脂であるポリカプロラクトンやポリ乳酸等を繊維用途に利用する提案がなされている。確かにこれらの合成樹脂は生分解性を有するという長所があるが、従来の（非生分解性）合成樹脂に較べて実用性という点では問題が多い。

【0005】

従来ポリ乳酸系生分解性繊維は、3000m/分以下の低速で紡糸した後、延伸工程を行うコンベンショナル法で繊維を製造する方法が採用されている。例えば、特開平7-216646号公報や、特開平7-133569号公報では、1000m/分以下で紡出した未延伸ポリ乳酸繊維を巻き取り、延伸工程にて配向繊維を得る方法が提案されている。

【0006】

しかし、ポリ乳酸仮撚糸については、従来の（非生分解性）合成樹脂を原料とする繊維に匹敵する物性・操業性の繊維を得ることはできなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、特定の物性のポリ乳酸未延伸糸を用い、延伸・仮撚工程を検討する事によって、強度、伸度等の物性値がポリエステル、ナイロン仮撚糸並みの物性を有する生分解性仮撚糸の製造方法を提供するにある。

【0008】

【課題を解決する為の手段】

即ち本発明は、ポリ乳酸を原料とする仮撚糸を製造するに際して、複屈折 (Δn) が $20 \times 10^{-3} \sim 35 \times 10^{-3}$ で引張強度 S (g/d) と破断伸度 E (%) が下式の範囲にあるポリ乳酸高配向未延伸糸を延伸温度 110°C 以上、延伸倍率 $1.3 \sim 1.8$ で延伸同時仮撚加工を施す事を特徴とするポリ乳酸仮撚糸の製造方法である。

$$17 \leq S \times \sqrt{E} \leq 23$$

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明には、複屈折 Δn の値と、破断伸度 E 、引張強度 S が特定の関係にある未延伸糸を用いる。このような特定の物性の未延伸糸を得るためには、原料となるポリ乳酸の組成を吟味する事が好ましい。

【0010】

本発明に用いるポリ乳酸はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメソラクチドを原料とするものである。

【0011】

本発明に用いるポリ乳酸は直鎖状の構造を有する事が好ましい。すなわち分岐構造を殆ど持たないものである。従来の提案では、熔融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸を重合する際に少量の分岐剤を添加する事が行われていた。しかしながら、ポリ乳酸繊維の製造に際しては、原料樹脂の分岐構造は、通常のポリエステル繊維に比べて、はるかに紡糸操業性にマイナスに作用する事が本発明者等によって確認された。すなわち、直鎖状のポリ乳酸を用いると引張強度が強い繊維が得られる為に好ましい。

【0012】

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良いが、何らかの別の理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸時の糸切れ等、紡糸操業性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

【0013】

また、L体の比率が95%以上のものであることが好ましく、さらに好ましくはL体が98%以上である。L体の比率が95%以上のものは紡糸・延伸工程で配向結晶が進みやすく、得られる繊維の物性が向上する。特に引張強度が改善され、沸収値も低く抑えられるので好ましい。

【0014】

本発明に用いるポリ乳酸は、ポリマー中の S_n の含有量が30ppm以下が好

ましく、さらに好ましくは 20 ppm 以下である。Sn 系の触媒はポリ乳酸の重合触媒として使用されるが、大量の Sn が存在すると、紡糸時に解重合が起きてしまい、口金濾過圧が短時間で上昇し、紡糸操業性が著しく低下する。30 ppm 以下の含有量では、このような現象が見られなくなる。

【0015】

Sn の量を少なくする為には、重合時に使用する量を少なくしたり、チップを適当な液体で洗浄すればよい。

【0016】

本発明に用いるポリ乳酸は、モノマーの含有量が 0.5 重量% 以下が好ましく、更に好ましくは 0.3 重量% 以下、特に好ましくは 0.2 重量% 以下が好ましい。本発明に言うモノマーとは後述する GPC 分析により算出される分子量 1000 以下の成分である。モノマー量はポリ乳酸の耐熱性と相関関係があり、0.5 重量% 以下だと、優れた耐熱性を示し、結果として紡糸・延伸時の糸切れが少なくなる。

【0017】

ポリ乳酸中のモノマー量を少なくする為には、重合反応完了間際に反応槽を真空吸引して未反応のモノマーを取り除く、重合チップを適当な液体で洗浄する、固相重合を行うなどの方法を行う。

【0018】

本発明に用いるポリ乳酸は、その相対粘度 (η_{rel}) が 2.7 ~ 3.9 が好ましい。相対粘度はポリマーの耐熱性と関係が深く、この範囲であると耐熱性に優れるので好ましい。

【0019】

マルチフィラメントの相対粘度は、紡糸による低下率が低い程良く、例えばマルチフィラメントの場合、ポリマーに対しての粘度低下率は 7% 以下であることが好ましい。7% 以下の場合、紡糸時のポリマーの分解が殆ど無く、紡糸時の糸切れ等の発生もないため紡糸性が良く、延伸仮燃工程での引っ張り強度も特に強くなるからである。

【0020】

一般に仮燃糸の引張強度は2.8 g/d以上必要である。2.8 g/d以下では仮燃後の加工時に仮燃糸が切れてしまい、実際には使用する事ができない。

【0021】

又、仮燃糸に必要とされる伸縮復元率は一般に10%以上である。この値を下回るものは嵩高性が悪く、仮燃糸としてのメリットがない。

【0022】

又、仮燃糸の沸水収縮率は一般に12%以下が好ましい。12%以下では、織り・編み後の熱セット時に寸法安定性が良い。

【0023】

次に本発明の製造方法について説明する。

本発明の仮燃糸は、複屈折(Δn)が $20 \times 10^{-3} \sim 35 \times 10^{-3}$ で引張強度 S (g/d)と破断伸度 E (%)が下式の範囲にあるポリ乳酸高配向未延伸糸を用いる必要がある。

$$17 \leq S \times \sqrt{E} \leq 23$$

【0024】

ポリ乳酸繊維は他の合成繊維に比べて耐熱性に劣るため、複屈折(Δn)が 20×10^{-3} 未満で、 $S \times \sqrt{E}$ が17未満のポリ乳酸未延伸糸では延伸仮燃工程でフィラメントが融着し、加工が不安定となる。一方複屈折(Δn) 35×10^{-3} 以上で、 $S \times \sqrt{E}$ が23を超えるポリ乳酸高配向未延伸糸では高い配向性を有するため物性を有する糸が得られない。

【0025】

本発明では、延伸同時仮燃加工時のヒーター温度は110℃以上であることが必要である。110℃未満では十分な物性を持った仮燃糸を得る事ができない。

【0026】

延伸同時仮燃加工時の延伸倍率は1.3～1.8倍であることが必要である。1.3倍未満では十分な物性を得る事ができず、1.8倍を超えると糸切れが発生し実質生産する事はできない。

【0027】

本発明で使用する仮燃機は、ベルトタイプ、ピンタイプ、フリクションタイプ

のどの仮燃機でも使用可能である。

【0028】

尚、上記の物性を損なわない範囲で、他のポリマーを併用することができるが、生分解性の仮燃糸を製造する場合には、生分解性を有するポリマー原料を用いる事が好ましい。

【0029】

【発明の効果】

本発明の仮燃方法を用いてポリ乳酸仮燃糸を作れば、優れた嵩高性を持ち、実用上十分な物性を持った生分解性仮燃糸を得る事ができる。

【0030】

【実施例】

以下、実施例により具体的に本発明を説明する。最初に、ポリマー物性の分析方法を紹介する。

【0031】

<モノマー量>

試料を10mg/mLの濃度になるようクロロホルムに溶かした。クロロホルムを溶媒としてGPC分析を行いMw、Mnを測定した。検出器はRIを用い、分子量の標準物質としてポリスチレンを用いた。

分子量1000以下の成分の割合からポリマー中のモノマー量を算出した。

【0032】

<相対粘度 η_{rel} >

フェノール/テトラクロロエタン=60/40（重量比）の混合溶媒に試料を1g/dLの濃度になるよう溶解し、20℃でウベローデ粘度管を用いて相対粘度を測定した。

【0033】

<紡糸時粘度低下率>

紡糸ノズルから出てきたマルチフィラメントの相対粘度（ η_{rel} ）を測定し、次式により求めた。本実施例における熔融ポリマーの滞留時間は約10分である。

紡糸時粘度低下率 (%) = { (ポリマー相対粘度 - フィラメントの相対粘度) /
ポリマー相対粘度 } × 100

【0034】

<Sn含有量>

0.5 g の試料を硫酸／硝酸により湿式灰化した。これを水で希釈して50 mL 溶液とし、ICP 発光分析法により測定した。

【0035】

<強伸度の測定>

島津製作所製引っ張り試験機を用い、試料長20 cm、速度20 cm/分で引っ張り試験を行い破断強度を引っ張り強度、破断伸度を伸度とした。

【0036】

<伸縮復元率>

試料に表示織度の1/10 g の初期荷重を与え、かせ長40 cm 捲き数10 回の小かせを作製し、これに表示織度の1/10 × 20 g の重荷重をかけて、温度20 ± 2℃ の水中に3 分間浸漬し、かせ長 (a) を測定し、次いで重荷重を取り除いて2 分間放置した後再びかせ長 (b) を測定し、次式により算出した。

伸縮復元率 (%) = (a - b) / a × 100

【0037】

<沸水収縮率>

枠周100 cm の検尺機を用い初期荷重 (1/10 g) をかけ巻数10 回の小認を作りデニール当たり1/10 × 20 g の荷重をかけ水中 (常温) にて8 分後の長さを測定する。(L0)

次に水中より取り出し、8 の字状にして2 つに折り重ね、さらに8 の字状にして沸騰水中で80 分間浸漬し、その後再び水中 (常温) にてデニール当たり1/10 × 20 g の荷重をかけ8 分後の長さを測定 (L1) し、次式より算出した。

沸水収縮率 (%) = (L0 - L1) / L0 × 100

【0038】

<毛羽>

延伸で巻き取った糸の毛羽の発生具合を、以下の2 段階の基準 (○、×) で評

価した。

○：毛羽の発生がない

×：毛羽の発生が見られる

【0039】

[ポリマーの重合]

L-ラクチド、D-ラクチドを原料として、オクチル酸スズを重合触媒として、定法によりポリ乳酸を重合した。比較の為に、架橋剤としてトリメリット酸を0.1モル%を加えたものも重合した。得られたポリマーは135℃で固相重合を行い、残存モノマー量の低減を図ったが一部は比較のために固相重合を行わなかった。

【0040】

実施例1～4，比較例1～10

各ポリ乳酸ポリマーを所定の温度で溶融し、直径0.3mmの口金から紡出し、紡糸速度3800m/分で巻き取った後、延伸同時仮撚加工を行い、75d/24fの仮撚糸を作製した。

延伸同時仮撚機は村田機械製の33Hマッハクリンパーを使用した。

【0041】

表1、3の実施例データに示したように、本発明の条件により製造したものは素晴らしい物性を有していた。一方、比較例1～7に示したように、未延伸糸の Δn 、S、Eが本発明の範囲外のものは十分な物性の仮撚糸が得られなかった。

【0042】

又、比較例8～10に示したように、延伸・仮撚加工の条件が本発明の範囲外であっても十分な物性の仮撚糸が得られなかった。

【0043】

【表1】

		比較例			実施例	
No		1	2	3	1	2
Sn含有量 (ppm)		18	19	62	26	17
ポリマー 相対粘度 (η_{rel})		2.92	3.02	2.94	2.93	2.98
モノマー量 (重量%)		3.46	0.98	0.24	0.26	0.25
分岐構造		無し	無し	無し	無し	無し
L体(%)		99.0	98.5	98.7	98.7	98.6
紡糸温度 (°C)		230	230	230	230	230
紡糸粘度 低下率(%)		20.3	10.0	17.6	5.0	3.6
未 延 伸 糸	引張強度 (g/d)	1.76	2.12	2.00	2.35	2.40
	破断伸度 (%)	62.3	60.3	61.7	61.6	59.6
	Δn	0.016	0.018	0.018	0.024	0.028
	$S\sqrt{E}$	15.7	16.5	15.7	18.4	18.5
	毛羽	×	×	×	○	○
仮 撚 糸	延伸仮撚倍率	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ヒ-タ-温度(°C)	130	130	130	130	130
	引張強度 (g/d)	2.00	2.30	2.31	3.02	3.04
	沸水収縮率 (%)	10.6	11.2	10.8	9.8	9.8
	伸縮復元率 (%)	10.2	11.5	11.8	13.6	14.1
	毛羽	×	×	×	○	○

【0044】

【表2】

No	比較例									
	4	5	6	7	8	9	10			
Sn含有量 (ppm)	19	18	20	16.0	16.0	16.0	16.0			
ポリマー 相対粘度 (η_{rel})	3.04	2.58	4.02	3.04	3.03	3.03	3.03			
モノマー量 (重量%)	0.26	0.25	0.24	0.26	0.26	0.26	0.26			
分岐構造	有り	無し	無し	無し	無し	無し	無し			
上体(%)	99.0	98.7	99.0	94.7	98.9	98.9	98.9			
紡糸温度 (°C)	230	230	245	230	230	230	230			
紡糸粘度 低下率(%)	6.0	8.0	15.0	5.0	4.0	4.0	4.0			
未 延 伸 糸	引張強度 (g/d)	2.15	2.00	2.13	2.13	2.56	2.56			
	破断伸度 (%)	59.0	60.0	61.0	58.0	59.7	59.7			
	Δn	0.019	0.016	0.019	0.017	0.017	0.017			
	S/E	16.5	15.4	16.6	16.5	19.7	19.7			
	毛羽	○	×	×	○	○	○			
延 伸 糸	延伸反撓倍率	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5			
	ヒタ温度(°C)	130	130	130	130	130	105			
	引張強度 (g/d)	2.34	2.17	2.22	2.54	2.60	2.58			
	沸水収縮率 (%)	10.6	9.8	9.8	20.4	9.8	13.6			
	伸縮復元率 (%)	10.6	13.0	13.4	14.4	12.4	8.4			
反 撓 糸	毛羽	○	×	×	○	○	○			

【0045】

【表3】

		実 施 例	
No		3	4
Sn含有量 (ppm)		1 6	1 5
ポリマー 相対粘度 (η_{rel})		3. 0 5	2. 9 4
モノマー量 (重量%)		0. 1 5	0. 1 3
分岐構造		有り	有り
L体(%)		9 9. 0	9 8. 7
紡糸温度 (°C)		2 3 0	2 3 0
紡糸粘度 低下率(%)		5. 2	5. 0
未 延 伸 糸	引張強度 (g/d)	2. 5 4	2. 6 0
	破断伸度 (%)	5 8. 9	6 0. 0
	Δn	0. 025	0. 024
	$S\sqrt{E}$	1 9. 5	2 0. 1
	毛羽	○	○
延伸仮撚倍率		1. 5	1. 5
ヒータ温度(°C)		1 3 0	1 3 0
仮 撚 糸	引張強度 (g/d)	3. 0 5	2. 9 8
	沸水収縮率 (%)	1 0. 6	1 0. 8
	伸縮復元率 (%)	1 5. 6	1 4. 6
	毛羽	○	○

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリ乳酸仮撚糸の製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリ乳酸を原料とする仮撚糸を製造するに際して、複屈折 (Δn) が $2.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ で引張強度 S (g/d) と破断伸度 E (%) が特定の範囲にあるポリ乳酸高配向未延伸糸を延伸温度 110°C 以上、延伸倍率 $1.3 \sim 1.8$ で延伸同時仮撚加工を施す事を特徴とするポリ乳酸仮撚糸の製造方法。

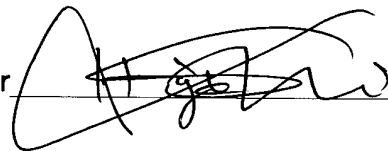
【選択図】 なし

VERIFICATION OF TRANSLATION

I, Ikuo HIGASHI, of 8-10, Toranomom 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan, am the translator of the documents attached and I state that the following is a true translation to the best of my knowledge and belief of Japanese Patent Application No. 11-264727.

Dated this on April 30, 2002

Signature of translator

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Higashi', is written over a horizontal line. The signature is stylized with a large loop at the beginning and a long, sweeping tail.

[Application Number] JPh11-264727
[Title of Document] Request for patent
[Reference Number] P1999W0002
[Data of Filing] September 20, Heisei 11 (1999)
[Address] Commissioner
[International Patent Classification] D02G 1/02
[Inventor]
[Address] c/o Kanebo Gosen, Limited, Kanebo-cho 4-1, Hofu-shi, Yamaguchi-ken.
[Name] KAJIYAMA Hiroshi
[Inventor]
[Address] c/o Kanebo Gosen, Limited, Kanebo-cho 4-1, Hofu-shi, Yamaguchi-ken.
[Name] UEDA Hideo
[Applicant]
[Identification Number] 000000952
[Name] Kanebo Limited
[Representative] HoASHI Takashi
[Telephone Number] 03-5446-3575
[Indication Fee]
[Prepayment Register Number] 010205
[Amount of Payment] ¥21,000
[List of Articles Filed]
[Title of Article] Specification 1
[Title of Article] Abstract 1
[Proof Requirement] Necessary

[Title of the Document] Specification

[Title of the Invention]

PROCESS FOR PRODUCING FALSE-TWIST YARN

[Claims:]

[claim 1] A process for producing a polylactic acid false-twist yarn from un-drawn polylactic acid filaments having birefringence (Δn) in a range of 20×10^{-3} to 35×10^{-3} and a tensile strength S (g/d) and an elongation at break E (%) in ranges satisfying $17 \leq S \times \sqrt{E} \leq 23$ by drawing and simultaneous false-twisting treatment at a drawing temperature of 110°C or higher and a drawing ratio of 1.3 to 1.8 in the case of producing false-twist yarns from a raw material of mainly polylactic acid.

[claim 2] The process for producing a polylactic acid false-twist yarn as claimed in claim 1, wherein the polylactic acid contains monomer content of 0.5 % by weight or less.

[claim 3] The process for producing a polylactic acid false-twist yarn as claimed in either claim 1 or claim 2, wherein the polylactic acid contains an L-isomer content of 95% or more.

[claim 4] The process for producing a polylactic acid false-twist yarn as claimed in any one of claim 1 to claim 3, wherein the polylactic acid is linear.

[claim 5] The process for producing a polylactic acid false-twist yarn as claimed in any one of claim 1 to claim 4, wherein the polylactic acid has a relative viscosity of 2.7 to 3.9.

[claim 6] The process for producing a polylactic acid false-twist yarn as claimed in any one of claim 1 to claim 5, wherein the polylactic acid has an Sn (tin) content of 30 ppm or less.

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a process for producing a biodegradable synthetic fiber.

[0002]

[Prior Art]

Multifilament fiber materials presently most widely used are synthetic resins of polyesters such as polyethylene terephthalate and polyamides such as nylon 6, nylon 66.

[0003]

Although synthetic resins are advantageous in that they can economically be produced in mass production, they have problems relevant to disposal methods after being used. That is, fibers produced from the above-described synthetic resins are scarcely decomposed and possible to generate high combustion heat when being incinerated.

[0004]

Therefore, recently polycaprolactone, polylactic acid or the like has been proposed to be used for fibers. Surely, these synthetic resins are advantageous in a point that they have biodegradability, however, they are rather problematic in practical usability as compared with a conventional (non-biodegradable) synthetic resin.

[0005]

Before, to produce polylactic acid-based biodegradable fibers, a conventional method comprising drawing step after spinning at a low speed, 3,000 m/min or less, has been employed as a process for producing fibers. For example, Japanese Patent Application Laid-Open No.7-216646 and Japanese Patent Application Laid-Open No.7-133569 disclose a method for obtaining oriented fibers by winding un-drawn polylactic acid fibers spun at 1,000 m/min or less and then subjecting to a

drawing step.

[0006]

However, regarding polylactic acid false-twist yarns, no fiber has been obtained therefrom which has physical properties and workability as excellent as those of fibers produced from raw materials of conventional (non-biodegradable) synthetic resins.

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention]

The present invention aims to provide a process for producing biodegradable false-twist yarns having physical values of such as strength, elongation, and the like as high as those of polyester, nylon false-twist yarns based on the examinations of drawing and false-twisting steps using polylactic acid false-twist yarns with specified physical properties.

[0008]

[Means for Solving the Problems]

That is, the invention provide a process for producing a polylactic acid false-twist yarn from highly oriented and un-drawn polylactic acid filaments having birefringence (Δn) in a range of 20×10^{-3} to 35×10^{-3} and a tensile strength S (g/d) and an elongation at break (%) in ranges satisfying $17 \leq S \times \sqrt{E} \leq 23$ by drawing and simultaneous false-twisting treatment at a drawing temperature of 110°C or higher and a drawing ratio of 1.3 to 1.8 in the case of producing false-twist yarns from a raw material of mainly polylactic acid.

[0009]

[Preferred Embodiments of the Invention]

The filaments used for the invention are false-twisting

having a specified value of the birefringence (Δn) and an elongation at break E and a tensile strength S satisfying a specified relation. In order to obtain false-twist yarns with such specified physical properties, it is preferable to examine polylactic acid to be a raw material.

[0010]

A polylactic acid to be employed in the invention is those produced from a raw material selected from L-lactic acid, D-lactic acid; a dimer such as L-lactide and D-lactide; and mesolactide.

[0011]

A polylactic acid to be employed in the invention is preferable to have a linear structure. That is, preferable one is those which scarcely have a branched structures. In the idea ever proposed, a slight amount of a branching agent has been added at the time of polymerization of polylactic acid for the purpose to improve the melt viscosity and the polymerization degree. However, in the case of production of a polylactic acid fiber, inventors of the invention have confirmed that the branched structure of a raw material resin causes a rather significantly negative effect on the spinning workability as compared with a common polyester fiber. That is, if a linear polylactic acid is used, fibers with high tensile strength can be obtained and therefore, it is preferable.

[0012]

In order to eliminate the branched structure, it is better to use no trivalent or tetravalent alcohol and carboxylic acid at all, which possibly form a branched structure, as a raw material of the polymer, and even if using components having such a structure because of any other reasons, it is important to suppress the use to the minimum necessary limit so as to avoid

the undesirable effect on the spinning workability.

[0013]

Also, the polylactic acid is preferable to contain L-isomer content of 95% or more, more preferably 98% or more. The polylactic acid containing L-isomer at 95% ratio or more is easy to be oriented crystallization in the spinning and drawing step and the physical properties of the fibers obtained therefrom are improved. Especially, tensile strength is improved and the shrinkage value by boiling water can be suppressed and therefore it is preferable.

[0014]

The polylactic acid to be employed for the invention is necessary to have an Sn content of preferably 30 ppm or less in the polymer and more preferably 20 ppm or less. Although an Sn-based catalyst is used as a polymerization catalyst for polylactic acid, if Sn exists in a large quantity, depolymerization takes place at the time of spinning and the filtration pressure of a spinneret increases within a short time to result in considerable deterioration of the spinning workability. If the content is 30 ppm or less, no such a phenomenon is observed.

[0015]

In order to suppress the amount of Sn, the use amount at the time of polymerization may be decreased or a chip may be washed with a proper liquid.

[0016]

The polylactic acid to be employed for the invention has a monomer content of preferably 0.5 % by weight or less, further preferably 0.3 % by weight or less, and especially preferably 0.2 % by weight or less. The monomer referred as to in the invention is a component having a molecular weight of 1,000 or

less calculated by GPC analysis of which description will be given later. The monomer content has a correlation with the heat resistance of the polylactic acid and if the monomer content 0.5 % by weight or less, the polylactic acid shows excellent heat resistance and consequently, break at the time of the spinning and drawing step can be suppressed.

[0017]

In order to decrease the monomer content in the polylactic acid, those to be carried out are a method for removing an unreacted monomer by vacuum evacuation of a reaction tank immediately before completion of the polymerization reaction; a method for washing polymerized chips with a proper liquid; a method for carrying out solid-phase polymerization, and the like.

[0018]

The polylactic acid to be employed for the invention has the relative viscosity (η_{rel}) of preferably 2.7 to 3.9. The relative viscosity has a significant correlation with the heat resistance of the polymer and if within the range, the polymer is excellent in heat resistance and therefore, it is preferable.

[0019]

The decrease ratio of the relative viscosity by spinning is more desirable to be less and for example, in the case of a multifilament, the viscosity decrease ratio is preferably 7% or less for the polymer. That is because if it is 7% or less, decomposition of the polymer at the time of spinning scarcely takes place and no yarn breakage occurs at the time of spinning to result in a good spinning property and particularly high tensile strength in a drawing and false-twisting step.

[0020]

Generally, the tensile strength of the false-twist yarns

is 2.8 g/d or more. If it is 2.8 g/d or less, the false-twist yarns are broken and practical use is impossible.

[0021]

Further, the false-twist yarns are required to have the stretch recovery of generally 10% or more. Those with the stretch recovery of lower than the value are inferior in bulky property and not advantageous as the false-twist yarns.

[0022]

Further, the shrinkage of the false-twist yarns by boiling water is generally preferable to be 12% or less. If 12% or less, the size stability is excellent at the time of heat setting after weaving and knitting.

[0023]

The process for producing of the invention will be described. The false-twist yarns of the invention are required to be produced from highly oriented and un-drawn polylactic acid filaments with birefringence (Δn) in a range of 20×10^{-3} to 35×10^{-3} and a tensile strength S (g/d) and an elongation at break E (%) in ranges satisfying $17 \leq S \times \sqrt{E} \leq 23$.

[0024]

A polylactic acid fiber is inferior in heat resistance as compared with other synthetic fibers, and therefore in the case of un-drawn polylactic acid yarns with a birefringence (Δn) of lower than 20×10^{-3} and a $S \times \sqrt{E}$ value of lower than 17, filaments are melted in the drawing and false-twisting step to result in unstability of workability. On the other hand, in the case of highly oriented and un-drawn polylactic acid yarns with a birefringence (Δn) of higher than 35×10^{-3} and a $S \times \sqrt{E}$ value of exceeding 23, yarns with sufficient physical properties cannot be obtained owing to the high orientation.

[0025]

In the invention, the heater temperature is required to be 110°C or higher at the time of the drawing and simultaneous false-twisting step. If lower than 110°C, it becomes impossible to obtain the false-twist yarns with sufficiently excellent physical properties.

[0026]

The drawing ratio is required to be 1.3 to 1.8 times at the time of the drawing and simultaneous false-twisting step. If it is lower than 1.3 times, sufficiently excellent physical properties cannot be obtained and if it is higher than 1.8 times, filaments break takes place to make practical production impossible.

[0027]

The false-twisting machine to be used in the invention may be any type such as a belt type, a pin type, a friction type or the like.

[0028]

Incidentally, other polymers may be used in combination within a range unless they deteriorate the above-described physical properties, however in the case of producing the biodegradable false-twist yarns, polymer raw materials with biodegradability are preferable to be used.

[0029]

[Effects of the Invention]

If polylactic acid false-twist yarns are produced by employing the false-twisting method of the invention, the production can provide biodegradable false-twist yarns with sufficiently proper physical properties in terms of practical use.

[0030]

[Examples]

Hereinafter, the invention will be described more particularly along with examples. At first, analysis methods of physical properties of polymers will be described.

[0031]

<Monomer content>

A sample was dissolved in chloroform to have a concentration of 10 mg/m. Using chloroform as a solvent, Mw and Mn were measured by GPC analysis. An RI was employed as a detector and polystyrene was used as a molecular weight-standardized substance.

The monomer content in a polymer was calculated based on the ratio of a component with 1,000 or less molecular weight.

[0032]

<Relative viscosity η_{rel} >

A sample was dissolved in a solvent mixture of phenol/tetrachloroethane = 60/40 (weight ratio) to be at 1 g/dl concentration and the relative viscosity was measured at 20°C using a Ubbelohde's viscometer.

[0033]

<Viscosity decrease ratio at the time of spinning>

The decrease ratio was measured by measuring the relative viscosity (η_{rel}) of multifilaments coming out a spinning nozzle and carrying out calculation according to the following expression. The lingering duration of a melted polymer in this example was about 10 minutes.

Viscosity decrease ratio (%) at the time of spinning =
 $\{(\text{polymer's relative viscosity} - \text{filament's relative viscosity}) / \text{polymer relative viscosity}\} \times 100$

[0034]

<Sn content>

A sample in an amount of 0.5 g was wet-ashing by sulfuric acid/nitric acid. The resulting ash was diluted with water to be 50 mL of a solution and subjected to ICP emission spectrophotometry.

[0035]

<Measurement of strength and elongation>

Using a tensile strength testing apparatus manufactured by Shimadzu Corporation, a tensile strength test was carried out and the breaking tenacity was defined as tensile strength and elongation at break as elongation.

[0036]

<Stretch recovery ratio>

The stretch recovery ratio was calculated by producing a small hank with a length of 40 cm and turns of 10 in number while applying an initial load of 1/10 g of the displayed linear density to a sample, immersing the resulting hank in water at $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ for 3 minutes while applying heavy load of $20 \times 1/10$ g of the displayed linear density, measuring the hank length (a) and successively measuring the hank length (b) again after the heavy load was released and the hank was left for 2 minutes, and carrying out calculation according to the following expression.

$$\text{Stretch recovery ratio (\%)} = (a - b)/a \times 100.$$

[0037]

<Contraction ratio in boiling water>

Using a sizing reel with a frame circumference of 100 cm, a small hank with turns of 10 in the number was produced while being burdened with an initial load (1/10 g) and immersed in water (at a normal temperature) while being load with $1/10 \times 20$ g per a denier and the length after 8 (L0) minutes was measured.

Then, the hank was taken out of water and twisted double in an 8-shape and further twisted in an 8-shape and then, the hank was again immersed in water (at a normal temperature) and burdened with $1/10 \times 20$ g per a denier and the length (L1) of the resulting sample was measured after 8 minutes and the shrinkage ratio in boiling water was measured by the following equation:

$$\text{Shrinkage ratio in boiling water (\%)} = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100.$$

[0038]

<Fluff>

The occurrence of fluff of a yarn roved by drawing was evaluated by the following two-level standards (, x).

; No fluffing found

x; Fluffing found

[0039]

[Polymerization of polymer]

A polylactic acid was obtained by polymerization by a standardized method using L-lactide, D-lactide as raw materials and tin octylate as a polymerization catalyst. For comparison, polymerization was carried out by adding 0.1 mol % of trimellitic acid as a cross-linking agent. The obtained polymers were subjected to solid-state polymerization at 135°C to lower the amount of residual monomer, however some were not subjected to the solid-phase polymerization.

[0040]

Examples 1 to 4 and comparative examples 1 to 10

The respective polylactic acid polymers were melted at a prescribed temperature and spun out of a spinneret with a diameter of 0.3 mm and roved at a spinning speed of 3,800 m/min and then subjected to drawing and simultaneous false-twisting process to obtain false-twist yarns with 75 d/24 f.

The machine employed as the drawing and simultaneous false-twisting machine was 33H Mach Crimper manufactured by Murata Manufacturing Co., Ltd.

[0041]

As being shown as example data in Table 1 to Table 3, those produced in the conditions defined by the invention were found having excellent physical properties. On the other hand, as shown in comparative examples 1 to 7, no false-twist yarn was produced from un-drawn filaments with Δn , S, E values out of the ranges defined by the invention.

[0042]

Further, as being shown in the comparative examples 8 to 10, no false-twist yarn with sufficient physical properties could not be obtained either in the case the conditions of drawing and false-twisting process were out of the ranges of the invention.

[0043]

[Table 1]

		Example			Comparative Example	
No		1	2	3	1	2
Sn content (ppm)		18	19	62	26	17
Polymer's relative viscosity (η_{rel})		2.92	3.02	2.94	2.93	2.98
Monomer content (% by weight)		3.46	0.98	0.24	0.26	0.25
Branched structure		None	None	None	None	None
L-isomer (%)		99.0	98.5	98.7	98.7	98.6
Spinning temperature ($^{\circ}\text{C}$)		230	230	230	230	230
Spinning viscosity decrease ratio (%)		20.3	10.0	17.6	5.0	3.6
Un-drawn filament	Tensile strength (g/d)	1.76	2.12	2.00	2.35	2.40
	Elongation at break(%)	62.3	60.3	61.7	61.6	59.6
	Δn	0.016	0.018	0.018	0.024	0.028
	$S\sqrt{E}$	15.7	16.5	15.7	18.4	18.5
	Fluff	x	x	x		
False-twist yarn	Drawing and false-twisting ratio	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	Temperature ($^{\circ}\text{C}$) of a heater	130	130	130	130	130
	Tensile strength (g/c)	2.00	2.30	2.31	3.02	3.04
	Shrinkage ratio by boiling water (%)	10.6	11.2	10.8	9.8	9.8
	Stretch recovery ratio (%)	10.2	11.5	11.8	13.6	14.1
	Fluff	x	x	x		

[0044]

[Table 2]

		Comparative Example						
No		4	5	6	7	8	9	10
Sn content (ppm)		19	18	20	16.0	16.0	16.0	16.0
Polymer's relative viscosity (η_{rel})		3.04	2.58	4.02	3.04	3.03	3.03	3.03
Monomer content (% by weight)		0.26	0.25	0.24	0.26	0.26	0.26	0.26
Branched structure		Yes	None	None	None	None	None	None
L-isomer (%)		99.0	98.7	99.0	94.7	98.9	98.9	98.9
Spinning temperature ($^{\circ}\text{C}$)		230	230	245	230	230	230	230
Spinning viscosity decrease ratio (%)		6.0	8.0	15.0	5.0	4.0	4.0	4.0
Un-drawn filament	Tensile strength (g/d)	2.15	2.00	2.13	2.13	2.56	2.56	2.56
	Elongation at break(%)	59.0	60.0	61.0	58.0	59.7	59.7	59.7
	Δn	0.019	0.016	0.019	0.017	0.017	0.017	0.017
	S/\sqrt{E}	16.5	15.4	16.6	16.5	19.7	19.7	19.7
	Fluff		x	x				
Drawing and false-twisting ratio		1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5	2.0
Temperature ($^{\circ}\text{C}$) of a heater		130	130	130	130	130	105	130
False-twist yarn	Tensile strength (g/c)	2.34	2.17	2.22	2.54	2.60	2.58	2.50
	Shrinkage ratio by boiling water (%)	10.6	9.8	9.8	20.4	9.8	13.6	9.6
	Stretch recovery ratio (%)	10.6	13.0	13.4	14.4	12.4	8.4	12.4
	Fluff		x	x				

[0045]

[Table 3]

		Example	
No		3	4
Sn content (ppm)		16	15
Polymer's relative viscosity (η_{rel})		3.05	2.94
Monomer content (% by weight)		0.15	0.13
Branched structure		Yes	Yes
L-isomer (%)		99.0	98.7
Spinning temperature ($^{\circ}\text{C}$)		230	230
Spinning viscosity decrease ratio (%)		5.2	5.0
Un-drawn filament	Tensile strength (g/d)	2.54	2.60
	Elongation at break(%)	58.9	60.0
	Δn	0.025	0.024
	$S\sqrt{E}$	19.5	20.1
	Fluff		
Drawing and false-twisting ratio		1.5	1.5
Temperature ($^{\circ}\text{C}$) of a heater		130	130
False-twist yarn	Tensile strength (g/c)	3.05	2.98
	Shrinkage ratio by boiling water (%)	10.6	10.8
	Stretch recovery ratio (%)	15.6	14.6
	Fluff		

[Title of the Document] Abstract

[Abstract]

[Purpose] To provide a production method of polylactic acid false-twist yarns.

[Means for Solution] The invention provides a process for producing a polylactic acid false-twist yarn from un-drawn polylactic acid filaments having birefringence (Δn) in a range of 20×10^{-3} to 35×10^{-3} and a tensile strength S (g/d) and an elongation at break E (%) in ranges satisfying $17 \leq S \times \sqrt{E} \leq 23$ by drawing and simultaneous false-twisting treatment at a drawing temperature of 110°C or higher and a drawing ratio of 1.3 to 1.8 in the case of producing false-twist yarns from a raw material of polylactic acid.

[Selected Drawing] None

